

ALKALINE CLEANING COMPOSITION AND CLEANING METHOD USING THE COMPOSITION

Patent Number: JP8306651
Publication date: 1996-11-22
Inventor(s): SAKO NAOKI; MORINAGA HITOSHI
Applicant(s): MITSUBISHI CHEM CORP
Requested Patent: ☐ JP8306651
Application Number: JP19950110741 19950509
Priority Number(s):
IPC Classification: H01L21/304; C11D7/60
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To suppress the adsorption of Al from a cleaning solution while enhancing the cleaning effect by blending fluoride ions exceeding a specific value with the alkaline cleaning solution.

CONSTITUTION: A fluoride ions are normally added as hydrofluoric acid of fluoride although it may be added in any state. When the hydrofluoric acid is added, normally used as a water solution of 1-80wt.%, but as a fluoride, normally added as a fluoride or ammonium fluoride of organic alkali. At this time, the fluoride ion concentration in the whole solution of cleaning composition shall exceed 0.15mol/l preferably exceeding 0.20mol/l at the upper limit of 2.0mol/l. If the added amount does not exceed the lower limit, both sticking and removing effects will become insufficient. Furthermore, even if the added amount exceeds the upper limit, any exceptional effect can not be expected.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-306651

(43)公開日 平成8年(1996)11月22日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/304	3 4 1		H 0 1 L 21/304	3 4 1 L
C 1 1 D 7/60			C 1 1 D 7/60	
// (C 1 1 D 7/60				
7:32				
7:18				

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-110741

(22)出願日 平成7年(1995)5月9日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 迫 直樹

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱
化学株式会社黒崎開発研究所内

(72)発明者 森永 均

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱
化学株式会社黒崎事業所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54)【発明の名称】 アルカリ性洗浄組成物及びそれを用いた基板の洗浄方法

(57)【要約】

【目的】 F e 及び A l 等の金属の付着が防止され、且つ
除去能力にも優れているアルカリ性洗浄組成物を提供す
る。

【構成】 フッ化物イオンを 0. 1 5 m o l / l 以上含有
するアルカリ性洗浄組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ化物イオンを0.15mol/l以上含有するアルカリ性洗浄組成物。

【請求項2】 フッ化物イオンを0.20~2.0mol/l含有するアルカリ性洗浄組成物。

【請求項3】 アンモニア、有機アミン又は有機第四級アンモニウムイオンと過酸化水素とを含有し、かつフッ化物イオンを0.15mol/l以上含有するアルカリ性洗浄組成物。

【請求項4】 アルカリ金属以外の金属元素の含有量が100ppb以下である請求項1~3のいずれか1つに記載のアルカリ性洗浄組成物。

【請求項5】 請求項1~4のいずれか1つに記載のアルカリ性洗浄組成物を用い、該洗浄組成物の蒸気圧が1気圧以下となる温度で洗浄することを特徴とする基板の洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、基板に対する洗浄剤として利用されるのに適したアルカリ性洗浄組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 半導体集積回路等に代表される微細加工技術は、近年益々その加工精度を向上させており、ダイナミックランダムアクセスメモリー(DRAM)を例にとれば、現在では、デザインルールとしてサブミクロンの加工技術が大量生産レベルの技術として確立されている。

【0003】 こういった微細パターンにおいては、基板上に存在する不純物汚染がデバイスの電気特性、加工精度ひいては集積回路の歩留まりに重大な悪影響を及ぼす。そのため、酸化膜形成、電極金属膜形成等の汚染の影響を受けやすい工程の前や、エッチングやイオン注入等の逆に汚染を発生しやすい工程の後には、その都度、硫酸、塩酸、アンモニア、過酸化水素等の酸性もしくはアルカリ性洗浄剤を用いて汚染を除去するのが通例である。1970年代の中頃からはRCA洗浄(W.Kern: RCA Review(1970.6)pp.207~233, W.Kern and D.A.Puotinen: RCA Review, 31,187(1970)等)と呼ばれる、酸性もしくはアルカリ性洗浄剤と過酸化水素とを混合した洗浄液による一連の洗浄処理が広く用いられ、ウェット洗浄の基幹となっている。

【0004】 有機物汚染や一部の金属、例えばCuやAg等、に対して洗浄効果があり、特に微粒子汚染に対して著しい洗浄効果のある[アンモニア+過酸化水素+水]洗浄(SC-1洗浄)は、通常微粒子の運動を活発にするために40~80℃で行われ、組成比としては通常、(30重量%アンモニア水):(31重量%過酸化水素水):(水)=0.05~1:1:5程度で使用に供される。

【0005】 また、金属汚染除去に極めて効果の高い[塩酸+過酸化水素+水]洗浄(SC-2洗浄)は、通常60~80℃程度の温度で用いられ、その組成比は、(36重量%塩酸):(31重量%過酸化水素水):(水)=1:1:5程度で使用される。

【0006】 その他、レジスト残渣等の非常に落ちにくい有機物汚染の洗浄に優れた効果のある[硫酸+過酸化水素]洗浄(SPM洗浄)、あるいは、自然酸化膜を除去するための希HF洗浄等の組合せで洗浄がなされているのが通例である。

【0007】 集積回路の集積度が向上するに伴い、パターンの微細化、凹凸の複雑化も相まって、許容される汚染レベルはますます低くなっており、洗浄工程に要求される汚染の除去レベルに対して厳しい要求がなされている。そのため、洗浄液の品質は極めて厳しく管理され、酸、アルカリ洗浄液自体の超高純度化だけでなく供給システムの整備が薬品メーカー等により行われている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 一般的に用いられているRCA洗浄のシーケンスは、フルプロセスであれば、例えば、SPM洗浄→SC-1洗浄→SC-2洗浄→希HF洗浄であり、即ち有機物汚染、微粒子汚染、金属汚染、自然酸化膜のような順で除去するのが通例となっている。

【0009】 SC-2洗浄や希HF洗浄のような酸性洗浄剤による洗浄プロセスでは、ウェハと液中微粒子のゼータ電位が正負異なるため、微粒子汚染を受けやすく、また、微粒子除去能力も乏しい。一方、微粒子は大きさが小さくなるほど、ウェハに対する付着力が増し、従って除去が難しくなる傾向がある。即ち、集積度が向上し、パターンが微細化すると、洗浄プロセスにおける微粒子除去能力が製造歩留まりに寄与する度合がますます大きくなり、その意味では酸洗浄を洗浄シーケンスの最終工程に配置するのはあまり好ましくない。

【0010】 また、SC-2洗浄は通常80℃程度の高温で行われるため、多量の塩化水素ガスを発生させる。塩化水素ガスは極めて腐食性が強く、装置部材等の腐食により金属汚染を発生させる危険性がある。ガスの漏洩を防止するために、通常、SC-2洗浄槽周辺には万全の排気設備を設置せざるを得ず、クリーンルームのコストを高める一因となっている。

【0011】 そこで、SC-1洗浄のようなアルカリ洗浄を洗浄プロセスの最終工程にし、SC-2洗浄を省略する手法が試みられてきた。しかしながら、従来のアルカリ性洗浄液を用いて洗浄した場合、微粒子汚染除去には優れた効果を示すものの、逆に金属汚染はほとんど除去されず、むしろ、装置や環境から汚染されて液中に微量含まれているFeやAl等の金属が付着してしまうために再結合ライフタイムの低下や、酸化膜耐圧の劣化等

の電気特性に問題を引き起こしていた。

【0012】また、SC-1洗浄に類似するアルカリ洗浄法として、有機アルカリと過酸化水素の混合液による方法が知られている。例えば、[テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)+過酸化水素] (特開昭50-147284号公報)、[トリアルキル(ヒドロキシアルキル)アンモニウムヒドロキシド+過酸化水素] (特公昭53-43012号公報)等が提案されているが、いずれもSC-1洗浄と同様に、[アルカリ+過酸化水素]洗浄の特徴である微粒子除去能力に優れて

いる反面、洗浄液からのFe、Al等の付着が多く、Fe、Al等の汚染したウェハに対する洗浄力も十分ではない。

【0013】金属不純物を安定な水溶性錯体として捕捉し、被洗浄体に対して不活性化する手法は一般洗浄剤の配合に際しても常套的なものであり、これらのアルカリ性洗浄液に特定の錯化剤を添加してウェハの洗浄に供する方法がいくつか提案されている。例えば、特開平5-275405号公報には、ホスホン酸基又はその塩の基を1以上有するキレート剤又はそれらの酸化体、あるいは縮合リン酸又はその塩をアルカリ洗浄液に添加して洗浄する例がある。また、特開平5-259140号公報には、ホスホン酸系キレート剤と界面活性剤を塩基性の過酸化水素水溶液に添加して洗浄する例がある。しかしながら、これらの洗浄液を用いて洗浄した場合、双方ともFeについては若干ながら付着防止及び汚染除去効果が見られたものの、Alについては全く錯化剤としての捕捉能力がなく、通常のSC-1洗浄液と同程度の付着が認められ、さらなる改善が望まれていた。

【0014】また、SC-1洗浄液にフッ酸を添加してウェハを洗浄する例についても報告がなされており(Semiconductor World, 1993.3, pp126-129)、SC-1洗浄液にフッ酸を4000ppm程度添加し、pHを3.8の酸性にした場合にはFeやAl等の金属付着量が減少するが、フッ酸を2000ppm(フッ化物イオンとしては0.10mol/l)添加した、pH8.6のアルカリ性洗浄液中では、金属付着防止効果が全くないことが知られている。

【0015】以上のように、微粒子洗浄に対して優れた効果のある[アルカリ+過酸化水素]洗浄は、そのままではFeやAl等の有害金属に対する洗浄効果が不十分であり、錯化剤等の添加剤の配合によっても、Alの付着防止及び洗浄については未だ改善がなされていない現状にある。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために種々検討を重ねた結果、アルカリ性洗浄液にフッ化物イオンを0.15mol/l以上配合することにより、洗浄液からのAlの吸着を抑止すると同時に高い洗浄効果を有することを見いだして本発明に到

達した。

【0017】即ち、本発明の要旨は、フッ化物イオンを0.15mol/l以上含有するアルカリ性洗浄組成物、及び、それを用いた基板の洗浄方法、に存する。以下、本発明を詳細に説明する。

【0018】本発明におけるアルカリ性洗浄液とは、pH値が7よりも大きい洗浄液の総称であり、通常、無機又は有機のアルカリを主成分とし、好ましくは過酸化水素と水を含含有してなるものである。無機のアルカリとしてはアンモニアが挙げられ、通常、1~30重量%水溶液として用いられる。また、後工程で水洗を十分に行う場合には、無機のアルカリとして、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物を用いることもでき、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等の0.1~10重量%水溶液が例示される。また、有機のアルカリとしては第四級アンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、及び、その他のアミン類が挙げられ、通常1~30重量%水溶液として用いられる。第四級アンモニウムヒドロキシドとしては、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)、トリメチル-2-ヒドロキエチルアンモニウムヒドロキシド(コリン)等が代表的なものとして挙げられるが、これらに限定されるものではない。又、その他のアミン類としても周知のものが用いられ、例えばトリメチルアミン、トリエタノールアミン等の第三級アミン、エチレンジアミンなどのジアミン類、グアニジン、トルイジン等が用いられる。これらの無機又は有機のアルカリは、2種類以上添加しても何ら差し支えなく、洗浄組成物全溶液中の全濃度が通常0.01~30重量%、好ましくは0.1~20重量%の濃度範囲になるように用いられる。

【0019】また、本発明におけるアルカリ性洗浄組成物のアルカリ成分は、特に加温して洗浄に供する場合には、使用温度での蒸気圧が1気圧(=1.013×10⁵Pa)より低いものを用いるのが好ましい。即ち、通常よく使われる40℃以上での蒸気圧が1気圧より低いものを用いるのが好ましく、多くの洗浄プロセスで供用されている80℃での蒸気圧が1気圧より低いものを用いるのがより好ましい。換言すると、本発明におけるアルカリ性洗浄組成物の温度としては、通常適当な温度に設定されるが、好ましくは、蒸気圧が1気圧より低くなる温度で洗浄に供するのがよい。蒸気圧及び温度が高すぎると、アルカリ成分の揮散が速く、その結果フッ化物イオンの影響により液のpHが酸性サイドに偏り、微粒子除去能力が低下するので好ましくない。

【0020】本発明のアルカリ性洗浄組成物に過酸化水素を混合する場合は通常20~40重量%の水溶液として使用に供され、通常、洗浄組成物全溶液中の過酸化水素濃度が0.01~30重量%の濃度範囲になるように用いられるが、その範囲外であっても洗浄効果に特に影

響を与えるものではない。

【0021】本発明におけるフッ化物イオンは、どのような形態で添加しても良いが、通常、フッ酸又は、フッ化物として添加される。フッ酸を添加する場合には通常1〜80重量%の水溶液として使用に供される。又、フッ化物として添加する場合には、通常有機アルカリのフッ化物又はフッ化アンモニウムとして添加される。洗浄組成物全溶液中のフッ化物イオン濃度は0.15mol/l以上であり、好ましくは0.20mol/l以上で、上限は通常2.0mol/lである。上記添加量より少なすぎると、Alの付着防止効果及び除去効果が十分でなく、多すぎてもそれ以上の効果は得られず、また、pH調整のためのアルカリの添加量を無意味に増やさなければならず好ましくない。

【0022】また、無機又は有機アルカリ、フッ酸又はフッ化物は、半導体基板の洗浄に供する場合には、異物や金属汚染を十分に除去した高純度のものが用いられる。具体的にはアルカリ金属以外の金属元素の含有量が各100ppb以下のものが好ましい。

【0023】本発明における洗浄方法としては、洗浄液による湿式洗浄であるから、液を直接、基板に接触させる方法が用いられる。このような洗浄方法としては、洗浄槽に洗浄液を満たして基板を浸漬させるディップ式クリーニング、基板に液を噴霧して洗浄するスプレー式クリーニング、基板上に洗浄液を滴下して高速回転させるスピン式クリーニング等が挙げられる。本発明においては、上記洗浄方法のうち適当なものが用いられるが、好ましくは洗浄槽に洗浄液を満たして基板を浸漬させるディップ式クリーニングが用いられる。

【0024】洗浄時間については、適当な時間洗浄されるが、好ましくは、3〜20分、より好ましくは5〜15分である。上記時間より短すぎると洗浄効果が十分でなく、長すぎるとスループットが悪くなるだけで、洗浄効果は上がらず意味がない。又、洗浄の際には、物理力による洗浄方法と併用させても良い。このような物理力による洗浄方法としては、例えば、超音波洗浄、洗浄ブラシを用いた機械的洗浄などが挙げられる。

【0025】

【作用】本発明の洗浄組成物が特にAlの付着防止及び

除去に良好な効果を発揮する理由については、未だ明らかではないが、従来の錯化剤ではAlとの錯形成の平衡定数が低く、OH⁻との錯形成能の方がはるかに強かったために、十分な付着防止及び除去効果が得られなかったのに対して、フッ化物イオンを0.15mol/l以上添加した場合には、アルカリ性雰囲気下でも十分に錯形成するため、AlとFの錯体が水溶液中で安定に存在し、また同時にOH⁻との錯形成反応が阻害されるため、付着防止及び除去に優れた効果を発揮するものと推定される。

【0026】

【実施例】次に実施例を用いて、本発明の具体的態様を説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例により何ら限定されるものではない。

実施例-1〜4及び比較例-1〜4

過酸化水素水(31重量%)と水を1:5に混合した液にアンモニア水(30重量%)とフッ酸を適量添加し、表-1に示すpH値と、フッ化物イオン濃度(アンモニア水の添加比率も示した)に調整し、同じく表-1に示した温度に加温した後、Alを10ppb、塩化物として添加した。

【0027】こうして調製した洗浄液に、清浄な2インチp型、結晶方位(100)のシリコンウェハを10分間浸漬し、超純水で10分間リンスした後、ウェハ表面に付着したAlの量を定量した。また、フッ化物イオンを添加しなかった洗浄液、フッ化物イオンを0.1mol/l未満の濃度で添加した洗浄液、及び、特開平5-275405号公報に記載の錯化剤を添加した洗浄液についても、同様の実験を行った。尚、シリコンウェハ上の付着Alは、フッ酸0.1重量%及び過酸化水素1重量%を含有する水溶液で回収し、フレイムレス原子吸光法により該金属量を測定し、表面濃度に換算した。

【0028】表-2に実験結果を示す。尚、実施例-2及び4の洗浄液で微粒子を除去する実験を行ったところ、フッ化物イオン無添加の[アンモニア+過酸化水素+水]洗浄と同等の洗浄力を発揮した。

【0029】

【表1】

7
表-1

8

洗浄液	F ⁻ 濃度 (mol/l)	pH	温度 (℃)	NH ₄ OH:H ₂ O ₂ :H ₂ O (30%) (31%)
A	0.2	9	80	0.25:1:5
B	0.3	9	80	0.5:1:5
C	0.3	10	50	0.75:1:5
D	1.5	10	50	3:1:5
E	0	10	80	0.25:1:5
F	0	10	50	0.25:1:5
G	0.05	10	80	0.3:1:5
H 特開平5-275405	EDTP0 (10 ⁻⁴ %)	10	80	0.25:1:5

【0030】

* * 【表2】

表-2

	洗浄液	A1付着量 ($\times 10^{10}$ atoms/cm ²)
実施例-1	A	15
実施例-2	B	6
実施例-3	C	30
実施例-4	D	<4
比較例-1	E	1000
比較例-2	F	1000
比較例-3	G	900
比較例-4	H	1100

【0031】実施例-5~6

過酸化水素水（31重量%）と水を1：5に混合した液に表-3に示す有機のアルカリとフッ酸を添加して、表-3に示すアルカリ濃度と、フッ化物イオン濃度に調整し、80℃に加温した後、A1を10ppb、塩化物として添加した。

【0032】こうして調製した洗浄液に、清浄な2インチp型、結晶方位（100）のシリコンウェハを10分間浸漬し、超純水で10分間リンスした後、ウェハ表面

に付着したA1の量を定量した。尚、シリコンウェハ上の付着A1は、フッ酸0.1重量%及び過酸化水素1重量%を含有する水溶液で回収し、フレイムレス原子吸光法により該金属量を測定し、表面濃度に換算した。

【0033】又、洗浄液中のアルカリ成分の揮散を知るために、シリコンウェハを10分間浸漬する前と後のpH値を測定した。実験結果を表-4に示す。

【0034】

【表3】

9
表-3

10

洗浄液	アルカリ	アルカリ濃度 (mol/l)	F ⁻ 濃度 (mol/l)
I	トリエタノールアミン	2.0	0.3
J	エチレンジアミン	0.5	0.3

【0035】

* * 【表4】

表-4

	洗浄液	Al付着量 ($\times 10^{10}$ atoms/cm ²)	pH値	
			浸漬前	浸漬後
実施例-5	I	<4	9	9
実施例-6	J	<4	10	10

【0036】

【発明の効果】本発明のアルカリ性洗浄組成物は、Alの付着が防止され且つ除去能力にも優れているため、半導体等の電気特性の劣化を引き起こすことがない。また、本洗浄組成物を洗浄シーケンスの最終工程に用いる

ことにより従来用いられてきたSC-2洗浄が省略できるため、洗浄コスト、及び排気設備等のクリーンルームのコストを大幅に低減できるため、高集積回路の工業生産上利するところ大である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 6

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

C11D 7:08

7:04)